

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/016668 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 293/00,  
C08L 53/00

(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach  
860 820, 81635 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009005

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. August 2003 (13.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 37 286.1 14. August 2002 (14.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): DEGUSSA CONSTRUCTION CHEMICALS  
GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308  
Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUS, Alexander  
[DE/DE]; Wehrländerstrasse 13, 83376 Truchtlaching  
(DE). HÜBSCH, Christian [DE/DE]; Dorfstrasse 14,  
83703 Gmund (DE). ALBRECHT, Gerhard [DE/DE];  
Jägerweg 7a, 83342 Tacherting (DE). GRASSL, Harald  
[DE/DE]; Untersteiner Strasse 18, 83471 Schönaun (DE).  
HARTL, Angelika [DE/DE]; Fiedlerstrasse 3, 83342  
Tacherting (DE). SCHEUL, Stefanie [DE/DE]; Lin-  
dacher Strasse 43, 83308 Trostberg (DE). KERN, Alfred  
[DE/DE]; Ringstrasse 24, 84558 Kirchweidach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF BLOCK COPOLYMERS AS DISPERSANTS FOR AQUEOUS SUSPENSIONS OF SOLIDS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN ALS DISPERGIERMITTEL FÜR WÄSSRIGE  
FESTSTOFF-SUSPENSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of block copolymers produced by polymerising a poly(alkylene oxide) compound (A) with at least one ethylenically unsaturated monomer compound (B), as dispersants for aqueous suspensions of solids, especially based on hydraulic binding agents such as cement, lime, gypsum, or anhydrite. Surprisingly, said block copolymers exhibit a significantly improved water reduction capacity, for the same dosage, compared to conventional solvents based on comb polymers. Furthermore, the slump loss can also be reduced compared to conventional solvents, by modifying the adhesive block.

(57) Zusammenfassung: Es wird die Verwendung von Blockcopolymeren beschrieben, die durch Polymerisation einer Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) hergestellt wurden, als Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen, insbesondere auf Basis von hydraulischen Bindemitteln wie z. B. Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit. Überraschenderweise zeigen diese Blockcopolymere ein deutlich besseres Wasserreduktionsvermögen bei gleicher Dosierung im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln auf der Basis von Kammpolymeren. Ausserdem lässt sich durch Modifikation des Haftblockes darüber hinaus auch der slump-loss im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln verringern.



WO 2004/016668 A1

## Verwendung von Blockcopolymeren als Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Blockcopolymeren, die durch Polymerisation einer Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) hergestellt wurden, als Dispergiermittel oder/und Fließmittel für wässrige Feststoff-Suspensionen, insbesondere auf Basis von hydraulischen Bindemitteln wie z.B. Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit.

In wässrigen Suspensionen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie hydraulischen Bindemitteln (Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit), Gesteinsmehl, Silikatmehl, Kreide, Tonen, Porzellanschlicker, Talkum, Pigmenten, Ruß oder Kunststoffpulvern, werden oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zugesetzt, um ihre Verarbeitbarkeit, d.h. Knetbarkeit, Fließfähigkeit, Spritzbarkeit, Streichfähigkeit oder Pumpbarkeit, zu verbessern. Diese Zusatzmittel sind in der Lage, durch Adsorption an die Oberflächen der Teilchen Agglomerate aufzubrechen und die gebildeten Teilchen zu dispergieren. Dies führt insbesondere bei hochkonzentrierten Dispersionen zu einer deutlichen Verbesserung der Verarbeitbarkeit.

Bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, lässt sich dieser Effekt besonders vorteilhaft nutzen, da zur Erzielung einer verarbeitbaren Konsistenz ansonsten wesentlich mehr Wasser benötigt würde, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess erforderlich wäre. Das nach dem Erhärten allmählich verdunstende Wasser hinterlässt Hohlräume, welche die mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten der Baukörper signifikant verschlechtern.

Um den im Sinne der Hydratation überschüssigen Wasseranteil zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu optimieren, werden Zusatzmittel  
5 eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel und im Englischen als Superplasticizer bezeichnet werden.

Die nach wie vor am häufigsten verwendeten Fließmittel sind Polykondensationprodukte auf der Basis von Naphthalin- oder  
10 Alkyl-naphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A 214 412) sowie Melamin-Formaldehyd-Harze, die Sulfonsäuregruppen enthalten (vgl. DE-PS 16 71 017).

Diese Fließmittel haben jedoch den Nachteil, dass ihre gute verflüssigende  
15 Wirkung – insbesondere im Betonbau – selbst bei relativ hohen Dosierungen nur über eine relativ kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Dieser Abfall der Fließfähigkeit von Betonmischungen wird auch als „Slump-Loss“ bezeichnet. Er führt insbesondere dann zu Problemen, wenn zwischen der Herstellung des Betons und dessen Einbau größere Zeitspannen liegen, wie sie sich oft  
20 durch lange Transport- oder Förderwege ergeben.

Weiterhin kann die Freisetzung des herstellungsbedingt enthaltenen toxischen Formaldehyds zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen führen, wenn die Anwendung im Innenbereich (Betonfertigteilherstellung oder  
25 Gipskartonplatten-Trocknung) oder im Berg- bzw. Tunnelbau erfolgt.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurden auch formaldehydfreie Fließmittel auf der Basis Maleinsäuremonoestern und Styrol entwickelt (vgl. EP-A 306 449). Zwar kann mit diesen Zusatzmitteln eine hohe Dispergierleistung über  
30 einen ausreichenden Zeitraum (geringer Slump-Loss) gewährleistet werden, jedoch gehen diese positiven Eigenschaften bei Lagerung der wässrigen Zubereitungen dieser Fließmittel schnell verloren. Die geringe

- 3 -

Lagerungsstabilität dieser Fließmittellösungen ist auf die leichte Hydrolysierbarkeit der Maleinsäuremonoester zurückzuführen.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden verschiedene hydrolysestabile  
5 Fließmittel entwickelt. Bei allen diesen Fließmitteln handelt es sich um Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure bzw. deren Salze) und Poly (alkylenoxiden) mit einer polymerisierbaren Endgruppe (wie z.B. Methacrylate, Allylether oder Vinylether). Der Einbau dieser langkettigen  
10 Monomere in eine Polymerkette führt zu Polymeren mit einer kammartigen Struktur (vgl. US 5,707,445, EP 1 110 981 A2, EP 1 142 847 A2).

Diese Kammpolymere zeichnen sich neben einer hohen Lagerbeständigkeit auch durch eine deutlich verbesserte Wirksamkeit im Vergleich zu  
15 Fließmitteln auf Lignin-, Naphthalin- oder Melaminkondensat-Basis aus.

Nach einer weithin akzeptierten Theorie beruht die Wirksamkeit der Fließmittel auf zwei unterschiedlichen Effekten. Zum einen adsorbieren die negativ geladenen Säuregruppen der Fließmittel auf der durch Calciumionen  
20 positiv geladenen Zementkornoberfläche. Die so entstehende elektrostatische Doppelschicht (Zeta Potenzial) führt zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln. Die durch die Zetapotenziale verursachten Abstoßungskräfte haben jedoch nur geringe Reichweiten (vgl. H. Uchikawa, Cement and Concrete Research 27 [1] 37-50  
25 (1997)).

Weiterhin verhindert jedoch auch die physikalische Anwesenheit des adsorbierten Fließmittels, dass die Oberflächen der Zementpartikel in direkten Kontakt miteinander kommen können. Dieser sterische  
30 Abstoßungseffekt wird durch die nichtadsorbierten Seitenketten der oben erwähnten Kammpolymere drastisch verstärkt (vgl. K.Yoshioka, J. Am Ceram. Soc. 80 [10] 2667-71 (1997)). Es liegt auf der Hand, dass sich der

sterisch bedingte Abstoßungseffekt sowohl durch die Länge der Seitenketten, als auch durch die Anzahl der Seitenketten pro Hauptkette beeinflussen lässt. Andererseits kann eine zu hohe Seitenkettendichte bzw. -länge die Adsorption auf der Zementkornoberfläche behindern. Zur

5 Bestimmung des Adsorptionsgrades eines Fließmittels an Zementpartikel wird nach Zugabe des Fließmittels zum Anmachwasser dessen Gehalt an organischem Material bestimmt (TOC-Analyse). Nach dem Einrühren des Zements und einer kurzen Wartezeit wird der Zementleim ausgepresst und das gesammelte Porenwasser nochmals mittels TOC analysiert. Die

10 Abnahme des TOC-Wertes entspricht nun dem Anteil des adsorbierten Fließmittels. Anhand solcher Messungen konnte gezeigt werden, dass große Teile des Fließmittels nicht adsorbieren. Dies ist nicht verwunderlich, da die Seitenketten in Lösung nicht gestreckt, sondern vermutlich eher geknäult vorliegen. Dadurch werden Carboxylatgruppen in der unmittelbaren

15 Nachbarschaft der Seitenkette räumlich vom Zementkorn abgeschirmt und können nicht zur Adsorption beitragen. Darüber hinaus führt die Herstellung der Fließmittel über die freie radikalische Copolymerisation mehrerer verschiedener Monomere zu relativ uneinheitlichen Produkten hinsichtlich Molekulargewicht und Seitenkettendichte. Es ist daher nicht verwunderlich,

20 dass ein Teil dieser Fließmittel nicht an der Zementkornoberfläche adsorbiert, sondern im Porenwasser gelöst verbleibt. Bei zu kurzer Hauptkette oder zu hoher Seitenkettendichte kann beispielsweise die Zahl der für die Zementkornoberfläche zugängliche Carboxylgruppen nicht ausreichen. Zu lange Hauptketten mit geringer Seitenkettendichte können

25 hingegen Zementpartikel verbrücken und so eine Flocculation begünstigen. Vermutlich leisten diese nichtadsorbierten Anteile keinen Beitrag zum Wasserreduktionsvermögen des Fließmittels.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den polymeren Fließmitteln für

30 zementäre Systeme nach dem derzeitigen Stand der Technik um Copolymere mit kammartiger Struktur, die über freie radikalische Polymerisation hergestellt werden. Alle diese Produkte zeichnen sich durch

- 5 -

eine hohe Uneinheitlichkeit bezüglich der Zahl der Seitenketten pro Polymermolekül und bezüglich des Molekulargewichtes aus. Es ist jedoch bekannt, dass es für jede Anwendung und jede Zementsorte ein optimales Molekulargewicht und eine optimale Anzahl von Seitenketten pro  
5 Polymermolekül gibt. Alle Bestandteile eines Produktes, die von diesem Optimum abweichen, verringern daher die Wirksamkeit des Produktes bzw. machen höhere Dosierungen notwendig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde,  
10 Polymerverbindungen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern aufgrund einer erhöhten Produkteinheitlichkeit und eines geringen Anteils an weniger wirksamen Komponenten eine deutlich verbesserte Wirkung als Dispergiermittel bzw. Fließmittel für wässrige Feststoff-Suspensionen aufweisen.

15 Diese Aufgabe wurde durch die Verwendung von Blockcopolymeren gelöst, die durch Polymerisation einer Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) hergestellt wurden.

20 Überraschenderweise zeigen Blockcopolymere, die vorzugsweise aus nur einer Poly(oxyalkylen)kette mit einem terminal aufgepfropftem Haftblock bestehen, ein deutlich besseres Wasserreduktionsvermögen bei gleicher Dosierung als konventionelle Fließmittel auf der Basis von  
25 Kammcopolymeren. Durch Modifikation des Haftblockes lässt sich darüber hinaus auch der Slump-Loss im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln verringern, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

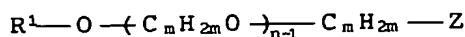
Die erfindungsgemäß verwendeten Blockcopolymere bestehen aus  
30 mindestens zwei polymeren Bausteinen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, die durch Polymerisation einer Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B)

hergestellt wurden.

Besonders bevorzugt sind Blockcopolymere der Struktur A'-B', d.h. Blockcopolymere, die genau einen Block A' gebildet aus einer Poly  
 5 (alkylenoxid)-Verbindung (A) und genau einen Block B' gebildet aus einer oder mehreren verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomerverbindung (B) aufweisen.

Die Herstellung der Blockcopolymere erfolgt vorzugsweise durch  
 10 Aufpfropfung an das mit dem Baustein Z substituierte Ende der Poly (alkylenoxid)-Verbindung (A), indem die Monomer-Verbindung (B) entweder radikalisch, anionisch oder kationisch aufpolymerisiert werden. Der Baustein Z übernimmt dabei die Funktion eines Polymerisationsinitiators. Bevorzugt ist hierbei die radikalische Polymerisation, insbesondere Techniken der  
 15 kontrollierten bzw. lebenden radikalischen Polymerisation, da diese eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen und Lösemittel tolerieren. Als ganz besonders bevorzugt ist die Methode der „Atom Transfer Radical Polymerisation“, im folgenden mit ATRP abgekürzt, anzusehen.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzte Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) entspricht hierbei der allgemeinen Formel I



(I)

25

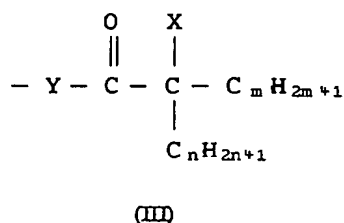
wobei R<sup>1</sup> folgende Bedeutung hat: Ein Wasserstoffatom, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Rest mit 5 bis 12 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der gegebenenfalls noch substituiert sein kann. Für die Indices gilt: m = 2 bis 4  
 30 sowie n = 1 bis 250, wobei m bevorzugt die Werte 2 oder 3 und n bevorzugt

- 7 -

Werte von 5 bis 250 und noch stärker bevorzugt Werte von 20 bis 135 annehmen kann.

Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als  
 5 bevorzugte Arylreste sind Phenyl- oder Naphthylreste, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, anzusehen.

Der Baustein Z in Formel I kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung  
 10 folgende Bedeutungen haben: Z kann sich ableiten von 2-Halogen-Alkylcarbonsäure-Derivaten der allgemeinen Formel III:



15

Hierbei kann X = Cl, Br oder I, m' = 1 bis 4 und n' = 0, 1 oder 2 sein, wobei m' = 1 und n' = 0 oder 1 bevorzugt werden. Y kann O oder NR<sup>2</sup> sein und R<sup>2</sup> kann für H, einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie für  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\left(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}\right)_{n-1}-\text{OR}^1$

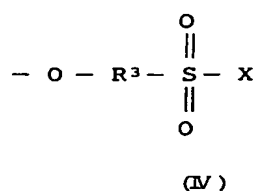
20 stehen, wobei R<sup>1</sup>, m und n vorstehend genannte Bedeutung besitzen. Besonders bevorzugt sind R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Z kann sich des Weiteren von den Arylsulfonylhalogenid-Derivaten gemäß Formel IV ableiten:

25

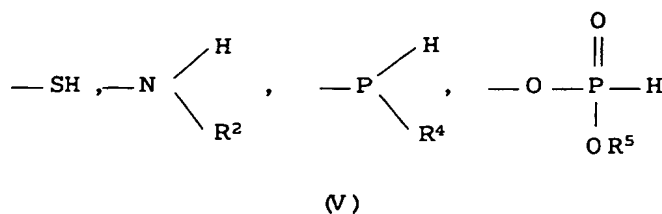


- 8 -



Hierbei steht X wieder für Cl oder Br, vorzugsweise Cl. R<sup>3</sup> kann einen aromatischen Rest mit 6 bis 14 C-Atomen, vorzugsweise einen Phenyl- oder Naphthylrest bedeuten, der noch durch Halogenyl-, Hydroxyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino- oder Carboxylgruppen substituiert sein kann.

Der Baustein Z kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung schließlich noch für kettenübertragende Gruppen in Form von Thiolen, sekundären Aminen, Phosphinen oder Derivaten der phosphorigen Säure gemäß der allgemeinen Formel V stehen



15

wobei R<sup>4</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituierter C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-Arylrest oder  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m})_{n-1}-\text{OR}^1$  und R<sup>5</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m})_{n-1}-\text{OR}^1$  darstellen und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, m und n vorstehend genannte Bedeutung besitzen. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl oder Ethyl, bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl oder Cyclohexyl und bevorzugte Arylreste sind Phenyl oder Naphthyl.

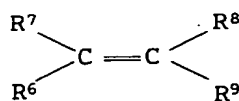
20

Die Herstellung der Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) erfolgt durch Umsetzung der Halogen-Alkylcarbonsäuren der allgemeinen Formel II oder Arylsulfonylhalogeniden der Formel III mit den entsprechenden Poly(alkylenoxid)-Derivaten (wie z. B. Monoalkylether) nach bekannten Methoden, wobei die Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) als Makroinitiator  
5 angesehen werden kann.

Falls Z eine kettenübertragende Gruppe darstellt, kann die Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) auch als makromolekularer Kettenüberträger angesehen  
10 werden, der mit der Monomer-Komponente (B) im Rahmen einer konventionellen radikalischen Polymerisation umgesetzt wird. Bei dieser Syntheseroute, die nach den bekannten Methoden durchgeführt werden kann, stellt der Baustein Z eine Gruppierung dar, die in der Lage ist, im Rahmen einer radikalischen Polymerisation als Kettenüberträger zu  
15 fungieren. Aufgrund ihrer hohen Kettenübertragungsrate werden hierbei Thiolgruppen bevorzugt verwendet. Die Synthese der entsprechenden - funktionalisierten Poly(alkylenoxide) entsprechen dem allgemeinen Stand der Technik.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Blockcopolymeren wird die Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) umgesetzt, die den Block B bildet. Die Bezeichnung „Block“ bedeutet im Fall der erfindungsgemäß eingesetzten Blockcopolymeren, dass es sich um einen Polymerbaustein handelt, der eine  
25 andere chemische Zusammensetzung als Block A hat, der sich von der Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) ableitet. Es kann sich bei Block B sowohl um ein Homopolymer, das nur aus einer Monomersorte aufgebaut ist, als auch um ein Copolymer, bestehend aus mehreren Monomersorten, handeln. Werden mehrere Monomersorten verwendet, können diese nach dem Stand  
30 der Technik vorzugsweise mittels ATRP entweder statistisch, blockweise oder aber blockweise mit statistischen Zwischenzonen polymerisiert werden. Auch ein gradientenartiger Aufbau entlang der Polymerkette ist möglich.

Weiterhin erlaubt die ATRP auch den Aufbau verzweigter Polymerketten. Die erfindungsgemäß verwendeten Blockcopolymere können daher einen linearen oder verzweigten Block B aufweisen. Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Blockcopolymere einen linearen Block B, der aus einer Monomersorte aufgebaut ist, einen linearen Block B, der aus einem statistisch zusammengesetzten Copolymer besteht, oder einen verzweigten Block B, der aus einem statistisch zusammengesetzten Copolymer besteht. Als Monomer eignen sich (radikalisch) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen, insbesondere Acrylate, Methacrylate und Styrol-derivate der allgemeinen Formel (II):



(II)

$\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  können H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  oder deren Salze,  $\text{COOR}^{10}$  oder  $\text{CONR}^{10}\text{R}^{10}$  bedeuten, wobei als Carbonsäure-Salze vorzugsweise Alkali- (Natrium, Kalium), Erdalkali-(Calcium) oder Ammonium-Salze eingesetzt werden und  $\text{R}^{10} = \text{H}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{C}_{12}\text{-Hydroxyalkyl}$ ,  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m})_{n-1}-\text{OR}^1$  bedeuten sowie  $\text{R}^1$ ,  $m$  und  $n$  vorstehend bezeichnete Bedeutung besitzen.  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^9$  können in Formel II zusammen  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$  bedeuten, sodass sich die entsprechenden Monomere vom Maleinsäureanhydrid ableiten.  $\text{R}^8$  kann H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{-COOR}^{10}$  darstellen, wobei  $\text{R}^{10}$  oben genannte Bedeutung besitzt.  $\text{R}^9$  kann für  $\text{COOR}^{10}$ , einen gegebenenfalls substituierten  $\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylrest}$  oder  $\text{OR}^{11}$  stehen, wobei  $\text{R}^{11} = \text{Acetyl}$  oder  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m})_{n-1}-\text{OR}^1$  und  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $m$  und  $n$  oben genannte Bedeutung besitzen.

Für die erfindungsgemäß hergestellten Blockcopolymere werden vorzugsweise Monomer-Verbindungen eingesetzt, bei denen  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7 = \text{H}$

- 11 -

oder  $R^6$  und  $R^9$  zusammen O-CO-O,  $R^8 = H$ ,  $CH_3$  oder  $CH_2-COOR^{10}$  und  $R^9 = COOR^{10}$  oder einen ggf. mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituierte Phenylrest darstellt. Bevorzugt bedeuten  $R^6$  und  $R^7 = H$ ,  $R^8 = H$ ,  $CH_3$  und  $R^9 = COOR^{10}$  und ganz besonders bevorzugt  $R^6$  und  $R^7 = H$ ,  $R^8 = H$ ,  
5  $CH_3$ ,  $R^9 = COOH$  bzw. deren Salze oder  $COOR^{12}$  sowie  $R^{12} = \text{tert.-Butyl}$  oder  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkyl.

Weiterhin lassen sich gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in den Block B der erfindungsgemäß eingesetzten Blockcopolymere gezielt  
10 Verzweigungen einführen, wenn zusätzlich zu den Monomer-Verbindungen (B) noch sogenannte Inimere mit in den Block B einpolymerisiert werden. Unter einem Inimer versteht man eine Verbindung, die sowohl eine polymersierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung, als auch eine Gruppierung besitzt, die im Sinne der ATRP initiieren wirken kann.  
15 Besonders geeignete Inimere werden durch Veresterung von hydroxyfunktionalisierten Monomeren wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit ATRP-Initiatoren wie 2-Halogenpropionsäuren oder 2-Halogenisobuttersäuren hergestellt.  
20 Weiterhin ist es auch möglich, durch Sulfochlorierung von Styrol hergestellte Inimere bei der erfindungsgemäßen Herstellung zu verwenden.

Der Herstellung der erfindungsgemäß hergestellten Blockcopolymere erfolgt - wie bereits beschrieben - nach bekannten Methoden, wobei die radikalische  
25 Polymerisation und insbesondere die ATRP als bevorzugt anzusehen sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Abhängigkeit des Lösemittels im Temperaturbereich von 20 bis 110 °C. In aprotischen Lösemitteln oder bei Bulk-Polymerisationen werden i. a.  
30 Temperaturen zwischen 50 und 110 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 90 °C, angewandt. In protischen Lösemitteln, insbesondere Wasser, setzt die Polymerisation u. U. schon bei 20 °C ein.

Die Mengenverhältnisse von Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) zu Monomer-Verbindung (B) kann in weiten Grenzen variiert werden, doch hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, dieses Gewichtsverhältnis von (A) zu (B) auf  
5 1 : 5 bis 1 : 300, insbesondere 1 : 15 bis 1 : 80, einzustellen.

Wie dem Fachmann auf dem Gebiet der ATRP bekannt ist, werden als Katalysatoren Halogenide oder Oxide von Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufe verwendet, die durch (meist mehrzählige) Liganden  
10 komplexiert und (zumindest teilweise) in Lösung gebracht werden. Am gebräuchlichsten sind Cu-I-Oxid, -Chlorid oder -Bromid, Fe-II-Chlorid oder Sulfat sowie Ni-II-Chlorid oder Bromid. Als Liganden werden meist 2,2'-Bipyridin (ggf. auch substituiert), Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), Tris(2-Dimethylaminoethyl)amin, Triphenylphosphin oder  
15 Schiffsche Basen aus 2-Pyridinaldehyd und primären Aminen verwendet. Zur Komplexierung von Cu-I-Salzen werden i.a. bei zweizähligen Liganden zwei Mol-Äquivalente oder bei drei- bzw. vierzähligen Liganden ein Mol-Äquivalent verwendet.

20 Erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Blockcopolymere über die freie radikalische Polymerisation, kann auf die üblichen Azo- oder Peroxoinitiatoren zurückgegriffen werden.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Blockcopolymere eignen sich  
25 hervorragend als Fließmittel bzw. Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen, wobei die Blockcopolymere bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Feststoff-Suspension eingesetzt werden. Hierbei kann die Feststoff-Suspension anorganische Partikel ausgewählt aus der Gruppe Gesteinsmehl, Silikatmehl, Kreide, Tone,  
30 Porzellanschlicker, Talkum, Pigmente und Russ oder organische Partikel wie z.B. Kunststoffpulver enthalten. Als besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Blockcopolymere für wässrige

Bindemittel-Suspensionen auf Basis von Zement, Kalk, Gips und Anhydrit anzusehen. Hierbei zeigen die Blockcopolymere ein deutlich besseres Wasserreduktionsvermögen bei gleicher Dosierung als konventionelle Fließmittel auf der Basis von Kammcopolymeren. Außerdem kann bei der  
5 erfindungsgemäßen Verwendung der Blockcopolymere auch ein verringerter Slump-Loss im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln festgestellt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

10 Beispiele

A) Herstellung der Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) (ATRP-Makroinitiatoren)  
gemäß Formel I

15 Als Herstellungsmethode wurde die azeotrope Veresterung mit Carbonsäuren angewandt.

Hierzu wird ein Zweihalskolben mit Rührwerk, Wasserabscheider und Rückflußkühler ausgestattet. Der Kolben wird mit 0,1 mol des  
20 entsprechenden Poly(alkylenoxid)-monoalkylethers, mit 0,5 mol Bromisobuttersäure bzw. Brompropionsäure, 0,005 mol *p*-Toluolsulfonsäure und 50 ml Toluol befüllt. Die Reaktionsmischung wird solange unter Rühren zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird.

25 Anschließend werden 500ml Methanol zugegeben und solange unter Rühren zum Rückfluss erhitzt, bis mittels GC, HPLC oder DC keine freie Carbonsäure mehr im Reaktionsgemisch nachweisbar ist. Das überschüssige Methanol wird zusammen mit dem gebildeten Methylester der Bromisobuttersäure bzw. der Brompropionsäure destillativ entfernt. Der  
30 Destillationsrückstand besteht aus dem erwünschten ATRP-Makroinitiator. Weitere Reinigungsschritte sind im allgemeinen nicht erforderlich.

Gemäß dieser Vorschrift wurden folgende ATRP-Makroinitiatoren synthetisiert:

Ausgehend von Polyethylenglykolmonomethylethern mit den mittleren Molekulargewichten

- 5 a) 500 g/mol der entsprechende Bromisobuttersäureester (1)
  - b) 1100 g/mol der entsprechende Bromisobuttersäureester (2)
  - c) 2000 g/mol der entsprechende Brompropionsäureester (3)
  - d) 5000 g/mol der entsprechende Brompropionsäureester (4)
- 10 B) Herstellung verschiedener erfindungsgemäßer Blockcopolymere nach der ATRP

Die „Atom Transfer Radical Polymerisation“ erfolgte in einem Dreihalskolben, der mit gasdichtem Rührwerk, Kühler, Stickstoffeinleitung und  
15 Vakuumanschluss ausgestattet war. Als Monomer wurde *tert*-Butylmethacrylat verwendet, das zuvor durch Filtration über ein Bett aus basischem Aluminiumoxid inhibitorfrei gemacht worden war.

Zunächst wurde der jeweilige Makroinitiator (1 bis 4) aufgeschmolzen und  
20 zusammen mit Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als Komplexbildner sowie dem *tert*-Butylmethacrylat (*t*-BMA), im Kolben vorgelegt. Die Apparatur und das Reaktionsgemisch wurden anschließend durch mehrmaliges Anlegen von Vakuum, jeweils gefolgt von Fluten mit Stickstoff, sauerstofffrei gemacht. Anschließend wurde Kupfer-I-chlorid als Katalysator  
25 zugegeben und nochmals sauerstofffrei gemacht. Die Mengen der Ausgangsmaterialien sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die hochviskose Reaktionsmischung  
30 abgekühlt und Spuren von nicht umgesetztem Monomer in Vakuum abdestilliert.

Das so erhaltene erfindungsgemäße Blockcopolymer wurde in Dioxan gelöst, mit 5 g Schwefelsäure versetzt, und zwei Stunden unter Rückfluß gerührt. Hierbei kommt es unter Eliminierung von gasförmigem Isobutylen zur Spaltung der *tert.*-Butylestergruppen und es werden Carbonsäuregruppen gebildet. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde das Dioxan destillativ entfernt. Das erhaltene erfindungsgemäße Blockcopolymer wurde in der dreifachen Menge Wasser gelöst, wobei der pH-Wert mittels wässriger NaOH-Lösung auf 8 eingestellt wurde. Die genaue Feststellung des Feststoffgehaltes der Lösung erfolgte durch Verdampfung des Wassers auf einer beheizbaren Waage bei 130 °C bis zur Gewichtskonstanz.

Die mittleren Molekulargewichte wurden mittels GPC ermittelt. Als mobile Phase kam dabei ein Gemisch aus 80 Vol.-% wässriger 5 %iger Ammoniumformiatlösung und 20 Vol.-% Acetonitril zum Einsatz. Es wurden HEMA-Säulen als stationäre Phasen verwendet und die Kalibrierung bei RI-Detektion erfolgte mittels verschiedener Polyethylenglykolstandards. Da es sich bei den synthetisierten Polymeren um Copolymere handelt, können die über Polyethylenglykolkalibrierung ermittelten Molekulargewichte etwas von den realen Werten abweichen.

Die Stöchiometrien der jeweiligen Polymerisationsansätze sowie die mittels GPC ermittelten mittleren Molekulargewichte und Polydispersitäten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.



Tabelle 1: Lineare Blockcopolymere

Makro- initiator Nr.	Makro- initiator		t-BMA		CuCl		PMDETA		Prod Nr.	M <sub>w</sub> n. Hydrolyse [g/mol]	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> n. Hydrolyse
	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]			
1	0,046	30	0,25	35	0,046	4,51	0,046	8,1	1-1	1260	1,18
1	0,031	20	0,46	65	0,031	3,04	0,031	5,5	1-2	2150	1,29
1	0,015	10	0,46	65	0,015	1,47	0,015	2,6	1-3	3580	1,33
2	0,032	40	0,32	45	0,032	3,14	0,033	5,6	2-1	2470	1,32
2	0,024	30	0,49	70	0,024	2,35	0,024	4,2	2-2	4360	1,18
2	0,016	20	0,63	90	0,016	1,57	0,016	2,7	2-3	5100	1,20
3	0,021	45	0,21	30	0,021	2,06	0,021	3,7	3-1	4490	1,36
3	0,011	24	0,42	60	0,011	1,08	0,011	1,9	3-2	6300	1,24
3	0,0056	12	0,42	60	0,006	0,55	0,006	1	3-3	9280	1,09
4	0,0106	55	0,32	45	0,011	1,04	0,011	1,9	4-1	9160	1,27
4	0,0053	27	0,28	40	0,005	0,52	0,005	0,9	4-2	10660	1,23
4	0,0053	27	0,42	60	0,005	0,52	0,005	0,9	4-3	13530	1,29

- 5 Weiterhin wurde auch durch Einsatz eines Inimers ein erfindungsgemäßes Blockcopolymer mit einem verzweigten Polymethacrylsäureblock synthetisiert. Die Reaktionsführung erfolgte wie oben beschrieben, nur das hier zusätzlich zum Makroinitiator (2) als Inimer Hydroxyethylmethacrylatisobrombuttersäureester zugegeben wurde. Die
- 10 weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

Die Stöchiometrien der jeweiligen Polymerisationsansätze sowie die mittels GPC ermittelten mittleren Molekulargewichte und Polydispersitäten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Blockcopolymere mit verzweigtem Poly  
(methacrylsäure)block

Makro- initia- tor Nr.	Makro- initiator		Inimer		t-BMA		CuCl		PMDETA		Prod. Nr.	M <sub>n</sub> n. Hydrol. [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> n. Hydrol.
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]			
2	5	6,3	5	1,4	0,35	50	10	1	10	1,7	2-4	20750	1,29
2	20	25	20	5,6	0,35	50	40	4	40	6,9	2-5	6000	1,27

5

### C) Zementleimtests zur Bestimmung des Wasserreduktionsvermögens

Durch Zumischung der oben aufgeführten erfindungsgemäßen  
Blockcopolymere zu Zementleim wurde das Wasserreduktionsvermögen im  
Vergleich zum kommerziell erhältlichen Betonzusatzmittel Glenium®-27  
getestet. Bei Glenium®-27 handelt es sich um ein statisch aufgebautes  
Kammpolymer aus Polymethacrylsäure mit Polyethylenglykol-Seitenketten.  
Die Seitenketten besitzen ein mittleres Molekulargewicht von ca. 1100 g/mol.

- 15 Zum Test des Wasserreduktionsvermögens wurde ein Zement vom Typ  
„Almendingen 32,5 NW-HS“ mit Wasser im Verhältnis w/z = 0,32 gemischt  
und das jeweilige Betonzusatzmittel (Glenium®-27 bzw. eines der oben  
beschriebenen erfindungsgemäßen Blockcopolymere) in einer Dosierung von  
0,2 Gew.-% Feststoff / Zement (siehe Tabelle 3) zugegeben.

20

Zur Bestimmung des mini-slump-Maßes wird ein Kegelstumpf (D/d/H =  
40/20/60 mm) verwendet. Mit Hilfe eines kleinen Aufsetztrichters wird der  
Kegelstumpf mit dem Bindemittelleim ohne Verdichtungseinwirkung gefüllt  
und der überstehende Leim abgestrichen. Nach Abhub des Konus wird das  
Fließmaß bestimmt.

25

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse verschiedener Zementleim-Ausbreitversuche zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse Zementleim-Ausbreitversuche mit  
Almendingen 32,5 NW-HS

Betonzusatzmittel Bezeichnung	Dosierung bez. Zement [Gew.-%]	W/Z	Ausbreitmaß [cm]
ohne	0	0,32	zu steif
Glenium®-27	0,2	0,32	14,8
1-1	0,2	0,32	9,8
1-2	0,2	0,32	12,3
1-3	0,2	0,32	14,7
2-1	0,2	0,32	17,5
2-2	0,2	0,32	16,8
2-3	0,2	0,32	16,5
2-4	0,2	0,32	17,0
2-5	0,2	0,32	16,9
3-1	0,2	0,32	17,1
3-2	0,2	0,32	17,6
3-3	0,2	0,32	16,7
4-1	0,2	0,32	17,8
4-2	0,2	0,32	17,2
4-3	0,2	0,32	16,3

Mit Ausnahme der auf (1) (Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Molekulargewicht von 500 g/Mol) basierenden Polymere zeigen alle anderen erfindungsgemäßen Blockcopolymere eine durchweg bessere Verflüssigungswirkung im Zementleim als Glenium®-27.

- 15 D) Mörteltests zur Bestimmung des Wasserreduktionsvermögens und Erhaltung der Fließfähigkeit über einen Zeitraum von 30 min

Die Durchführung der Test erfolgte gemäß (DIN EN 1015-3).  
Als Zement wurde Schelklingen CEM II 42.5 R verwendet.

Tabelle 4: Ergebnisse der Mörtelausbreitversuche mit CEM  
II 42.5 R Schelklingen

Betonzusatzmittel Bezeichnung	Dos. [Gew. - %]	w/z [kg / kg]	s/z [kg / kg]	Ausbreitmaß ( cm )	
				4 min	30 min
Glenium®-27	0,2	0,47	2,7	24,2	24,3
2-1	0,2	0,45	2,7	24,0	22,9
2-2	0,2	0,45	2,7	25,2	24,3
2-3	0,2	0,45	2,7	24,7	24,0
1-2	0,2	0,45	2,7	22,8	21,8
2-4	0,2	0,45	2,7	26,7	24,4
2-5	0,2	0,45	2,7	27,8	25,7

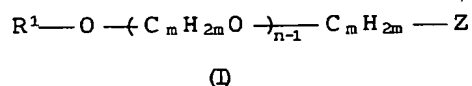
5

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäß verwendeten Blockcopolymere selbst bei einem geringeren Wassergehalt ( $w/z = 0,45$ ) in der Regel besser verflüssigen als Glenium® -27 bei  $w/z = 0,47$ . Die gute Verflüssigungswirkung bleibt über einen Zeitraum von mindestens 30 min nahezu unverändert erhalten.

10

**Ansprüche**

1. Verwendung von Blockcopolymeren, die durch Polymerisation einer Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) hergestellt wurden, als Dispergiermittel oder/und Fließmittel für wässrige Feststoff-Suspensionen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockcopolymere durch Umsetzung einer Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) der allgemeinen Formel (I)

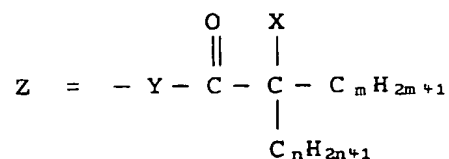


wobei

$R^1$  = Wasserstoff, ein  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-Rest, ein cycloaliphatischer  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl-Rest, ein ggf. substituierter  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylrest

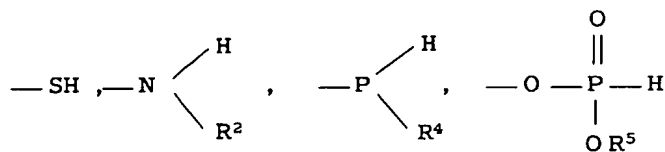
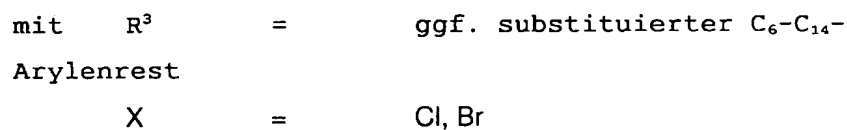
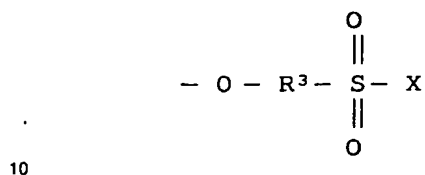
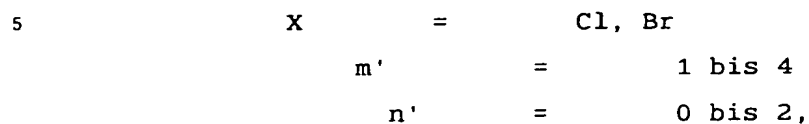
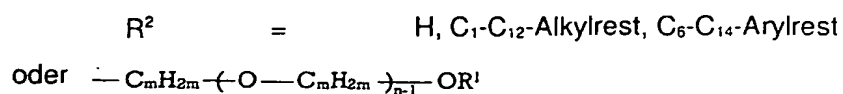
$m$  = 2 bis 4

$n$  = 1 bis 250



mit  $Y$  = O,  $NR^2$

- 21 -

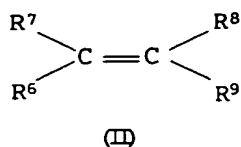


(V)

wobei  $R^4 = H, C_1-C_{12}\text{-Alkylrest}, C_5-C_8\text{-Cycloalkylrest}$ , ggf. durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituierter

20  $C_6-C_{14}\text{-Arylrest}$  oder  $-C_mH_{2m}-(O-C_mH_{2m})_{n-1}-OR^1$   
 und  $R^5 = C_1-C_{12}\text{-Alkyl}, C_6-C_{14}\text{-Aryl}$  oder  $-C_mH_{2m}-(O-C_mH_{2m})_{n-1}-OR^1$   
 darstellen und  $R^1, R^2, m$  und  $n$  vorstehend genannte Bedeutung besitzen,

mit einer radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) der allgemeinen Formel (II)



5

hergestellt wurden,

wobei

$\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  oder deren Salze,  
 $\text{COOR}^{10}$ ,  $\text{CONR}^{10}\text{R}^{10}$

10

$\text{R}^6$  und  $\text{R}^9$  zusammen O-CO-O

$\text{R}^8$  = H,  $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{COOR}^{10}$

$\text{R}^9$  =  $\text{COOR}^{10}$ , ein ggf. substituierter  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylrest  
 oder  $\text{OR}^{11}$

$\text{R}^{10}$  = H,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Hydroxyalkyl,

15

$-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\left(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}\right)_{n-1}-\text{OR}^1$

$\text{R}^{11}$  = Acetyl,  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\left(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}\right)_{n-1}-\text{OR}^1$

darstellen können und

$\text{R}^1$ , m, n, oben genannte Bedeutung besitzen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) mit der Monomer-Komponente (B) in Form einer radikalischen Polymerisation durchgeführt wurde.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Form einer "Atom Transfer Radical Polymerisation"

(ATRP) erfolgte.

- 5 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylreste für  $R^1$  noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen substituiert sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)  $m = 2$  oder  $3$  und  $n = 5$  bis  $250$  bedeuten.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2 = \text{Wasserstoff}$  oder  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl bedeutet.
- 15 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $m' = 1$  und  $n' = 0$  oder  $1$  bedeuten.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Arylenrest für  $R^3$  noch Halogenyl-, Hydroxyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Dialkylamino- oder
- 20 Carboxylgruppen aufweist.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^6$  und  $R^7$  für H,  $R^6$  und  $R^9$  zusammen für O-CO-O,  $R^8$  für H,  $CH_3$  oder  $CH_2COOR^{10}$  und  $R^9$  für  $COOR^{10}$ , oder für
- 25 einen ggf. mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituierten Phenylrest steht.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^6$  und  $R^7 = H$ ,  $R^8 = H$ ,  $CH_3$  und  $R^9 = COOR^{10}$
- 30 bedeuten.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch



- 24 -

gekennzeichnet, dass  $R^6$  und  $R^7 = H$ ,  $R^8 = H, CH_3$  und  $R^9 = COOH$  bzw. deren Salze oder  $COOR^{12}$  sowie  $R^{12} = \text{tert.-Butyl}$  oder  $C_1\text{-}C_6\text{-Hydroxyalkyl}$  bedeuten.

- 5        13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Poly(alkylenoxid)-Verbindung (A) und der Monomer-Verbindung (B) in Gegenwart einer Inimer-Verbindung durchgeführt wurde.
- 10       14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Inimere Verbindungen eingesetzt wurden, die durch Veresterung von hydroxyfunktionalisierten Monomeren, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), mit ATRP-Initiatoren, wie z.B. Halogenpropionsäuren, hergestellt wurden.
15. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Inimere Verbindungen eingesetzt wurden, die durch Sulfochlorierung von Styrol erhalten wurden.
- 20       16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung im Temperaturbereich von 20 bis 110 °C erfolgte.
- 25       17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockcopolymere in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Feststoff-Suspension eingesetzt werden.
- 30       18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension hydraulische Bindemittel auf Basis von Zement, Kalk, Gips und Anhydrit enthält.

- 25 -

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension anorganische  
Partikel ausgewählt aus der Gruppe Gesteinsmehl, Silikatmehl,  
Kreide, Tone, Porzellanschlicker, Talkum, Pigmente und Russ  
enthält.

5

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension organische Partikel  
wie z.B. Kunststoffpulver enthält.

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09005

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F293/00 C08L53/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L C08G C09D C09J C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 484 851 A (FOCK JUERGEN) 16 January 1996 (1996-01-16) * Spalte 2, Zeile 1-24 ; Anspruch 1 ; Spalte 1, Zeile 45-50, 35-40 ; Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 27 ; Spalte 3, Zeile 41-61 ; Spalte 4, Zeile 14-33 ; Ansprüche 2-6 ; Beispiele * ---	1,3-20
X	EP 0 979 844 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 16 February 2000 (2000-02-16)	1,3-20
Y	* Ansprüche 1,4,2-9 ; Seite 4, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 30 ; Beispiele * page 2, line 1 -page 6, line 29 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center;">5 November 2003</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center;">13/11/2003</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center;">Hammond, A</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09005

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 248 839 B1 (KNEBELKAMP ARNO ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19) * Zusammenfassung ; Beispiele ; Ansprüche 1,2 * column 1, line 1 -column 6, line 20 ---	1,3-20
X	EP 0 870 781 A (BASF AG) 14 October 1998 (1998-10-14) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-10 ; Seite 1, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 21 ; Beispiele * ---	1,3-20
Y	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) * Spalte 6, Zeile 30 - Spalte 9, Zeile 46 ; Spalte 6, Zeile 60 "C1-C6 alkoxy" ; Spalte 14, Zeile 10-14 ; Zusammenfassung* column 14, line 35 -column 15, line 67 ---	2
Y	US 5 177 151 A (YU SIMON H) 5 January 1993 (1993-01-05) * Spalte 1, Zeile 21-25 ; Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 5, Zeile 26 * abstract; claims 1-21 ---	1-20
Y	US 4 029 720 A (SEILER ERHARD ET AL) 14 June 1977 (1977-06-14) abstract; claims 1-11 ---	1-20
A	WO 01 51534 A (RIME FRANCOIS ;CIBA SC HOLDING AG (CH); MUEHLEBACH ANDREAS (CH); A) 19 July 2001 (2001-07-19) the whole document ---	2
A	US 4 927 961 A (FOCK JUERGEN ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) * Ansprüche 1-7 ; Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 7, Zeile 5 * abstract ---	1-20
A	US 3 932 369 A (SARTORI GUIDO ET AL) 13 January 1976 (1976-01-13) * Spalte 1, Zeile 1-37 * column 4, line 10-28 ---	1-20
A	US 5 707 445 A (FUJITA SHUICHI ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13) * Ansprüche 1-8 * column 2, line 10 -column 7, line 11 ---	1-20
A	EP 1 142 847 A (MBT HOLDING AG ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 10 October 2001 (2001-10-10) page 3, line 50 -page 8, line 30 -----	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09005

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5484851	A	16-01-1996	DE	4134967 C1	10-12-1992
			EP	0538560 A2	28-04-1993
EP 0979844	A	16-02-2000	DE	19836253 C1	23-12-1999
			DE	59901597 D1	11-07-2002
			EP	0979844 A2	16-02-2000
			US	6235813 B1	22-05-2001
US 6248839	B1	19-06-2001	DE	19705470 A1	27-08-1998
			DE	59801101 D1	06-09-2001
			EP	0859028 A2	19-08-1998
			ES	2162353 T3	16-12-2001
EP 0870781	A	14-10-1998	DE	19714714 A1	15-10-1998
			CN	1199744 A	25-11-1998
			EP	0870781 A1	14-10-1998
			JP	10292022 A	04-11-1998
US 5763548	A	09-06-1998	AU	720512 B2	01-06-2000
			AU	5306996 A	16-10-1996
			BR	9604887 A	30-11-1999
			CA	2216853 A1	03-10-1996
			CN	1183107 A	27-05-1998
			EP	0817806 A1	14-01-1998
			JP	3040172 B2	08-05-2000
			JP	10509475 T	14-09-1998
			TW	520380 B	11-02-2003
			US	6407187 B1	18-06-2002
			WO	9630421 A1	03-10-1996
			US	2002193538 A1	19-12-2002
			US	6512060 B1	28-01-2003
			US	6541580 B1	01-04-2003
US 5177151	A	05-01-1993	US	4791189 A	13-12-1988
			US	4983689 A	08-01-1991
			US	5061772 A	29-10-1991
			US	5120790 A	09-06-1992
			US	5506320 A	09-04-1996
			US	5225491 A	06-07-1993
			EP	0291761 A2	23-11-1988
			JP	1045425 A	17-02-1989
			CA	2070538 A1	29-04-1993
			EP	0539655 A2	05-05-1993
			JP	5156172 A	22-06-1993
US 4029720	A	14-06-1977	DE	2239401 A1	21-02-1974
			FR	2195641 A1	08-03-1974
			GB	1431683 A	14-04-1976
			JP	49045987 A	02-05-1974
WO 0151534	A	19-07-2001	AU	3727501 A	24-07-2001
			BR	0107548 A	08-10-2002
			CA	2394660 A1	19-07-2001
			CN	1395587 T	05-02-2003
			WO	0151534 A1	19-07-2001
			EP	1254185 A1	06-11-2002
			JP	2003519703 T	24-06-2003
			US	2003166755 A1	04-09-2003

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4927961	A	22-05-1990	DE 3633421 C1 23-07-1987 DE 3774654 D1 02-01-1992 EP 0262529 A2 06-04-1988 US 5001189 A 19-03-1991
US 3932369	A	13-01-1976	NONE
US 5707445	A	13-01-1998	JP 2774445 B2 09-07-1998 JP 7223852 A 22-08-1995 CN 1137263 A ,B 04-12-1996 DE 69417576 D1 06-05-1999 DE 69417576 T2 26-08-1999 EP 0734359 A1 02-10-1996 ES 2129190 T3 01-06-1999 WO 9516643 A1 22-06-1995
EP 1142847	A	10-10-2001	EP 1142847 A2 10-10-2001 AU 701940 B2 11-02-1999 AU 6051696 A 23-01-1997 CA 2180989 A1 14-01-1997 CN 1154953 A ,B 23-07-1997 DE 69620832 D1 29-05-2002 DE 69620832 T2 07-11-2002 EP 0753488 A2 15-01-1997 ES 2173999 T3 01-11-2002 JP 3179022 B2 25-06-2001 JP 9086990 A 31-03-1997 KR 247526 B1 15-03-2000 SG 50742 A1 20-07-1998 US 6187841 B1 13-02-2001 US 6376581 B1 23-04-2002

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/09005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F293/00 C08L53/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L C08G C09D C09J C04B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 484 851 A (FOCK JUERGEN) 16. Januar 1996 (1996-01-16) * Spalte 2, Zeile 1-24 ; Anspruch 1 ; Spalte 1, Zeile 45-50, 35-40 ; Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 27 ; Spalte 3, Zeile 41-61 ; Spalte 4, Zeile 14-33 ; Ansprüche 2-6 ; Beispiele *	1,3-20
X	EP 0 979 844 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 16. Februar 2000 (2000-02-16)	1,3-20
Y	* Ansprüche 1,4,2-9 ; Seite 4, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 30 ; Beispiele * Seite 2, Zeile 1 -Seite 6, Zeile 29 --- -/--	2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 248 839 B1 (KNEBELKAMP ARNO ET AL) 19. Juni 2001 (2001-06-19) * Zusammenfassung ; Beispiele ; Ansprüche 1,2 * Spalte 1, Zeile 1 -Spalte 6, Zeile 20 ---	1,3-20
X	EP 0 870 781 A (BASF AG) 14. Oktober 1998 (1998-10-14) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-10 ; Seite 1, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 21 ; Beispiele * ---	1,3-20
Y	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9. Juni 1998 (1998-06-09) * Spalte 6, Zeile 30 - Spalte 9, Zeile 46 ; Spalte 6, Zeile 60 "C1-C6 alkoxy" ; Spalte 14, Zeile 10-14 ; Zusammenfassung* Spalte 14, Zeile 35 -Spalte 15, Zeile 67 ---	2
Y	US 5 177 151 A (YU SIMON H) 5. Januar 1993 (1993-01-05) * Spalte 1, Zeile 21-25 ; Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 5, Zeile 26 * Zusammenfassung; Ansprüche 1-21 ---	1-20
Y	US 4 029 720 A (SEILER ERHARD ET AL) 14. Juni 1977 (1977-06-14) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 ---	1-20
A	WO 01 51534 A (RIME FRANCOIS ;CIBA SC HOLDING AG (CH); MUEHLEBACH ANDREAS (CH); A) 19. Juli 2001 (2001-07-19) das ganze Dokument ---	2
A	US 4 927 961 A (FOCK JUERGEN ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) * Ansprüche 1-7 ; Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 7, Zeile 5 * Zusammenfassung ---	1-20
A	US 3 932 369 A (SARTORI GUIDO ET AL) 13. Januar 1976 (1976-01-13) * Spalte 1, Zeile 1-37 * Spalte 4, Zeile 10-28 ---	1-20
A	US 5 707 445 A (FUJITA SHUICHI ET AL) 13. Januar 1998 (1998-01-13) * Ansprüche 1-8 * Spalte 2, Zeile 10 -Spalte 7, Zeile 11 ---	1-20
A	EP 1 142 847 A (MBT HOLDING AG ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) Seite 3, Zeile 50 -Seite 8, Zeile 30 -----	1-20



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Abkürzungen

PCT/EP 03/09005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5484851 A	16-01-1996	DE 4134967 C1 EP 0538560 A2	10-12-1992 28-04-1993
EP 0979844 A	16-02-2000	DE 19836253 C1 DE 59901597 D1 EP 0979844 A2 US 6235813 B1	23-12-1999 11-07-2002 16-02-2000 22-05-2001
US 6248839 B1	19-06-2001	DE 19705470 A1 DE 59801101 D1 EP 0859028 A2 ES 2162353 T3	27-08-1998 06-09-2001 19-08-1998 16-12-2001
EP 0870781 A	14-10-1998	DE 19714714 A1 CN 1199744 A EP 0870781 A1 JP 10292022 A	15-10-1998 25-11-1998 14-10-1998 04-11-1998
US 5763548 A	09-06-1998	AU 720512 B2 AU 5306996 A BR 9604887 A CA 2216853 A1 CN 1183107 A EP 0817806 A1 JP 3040172 B2 JP 10509475 T TW 520380 B US 6407187 B1 WO 9630421 A1 US 2002193538 A1 US 6512060 B1 US 6541580 B1	01-06-2000 16-10-1996 30-11-1999 03-10-1996 27-05-1998 14-01-1998 08-05-2000 14-09-1998 11-02-2003 18-06-2002 03-10-1996 19-12-2002 28-01-2003 01-04-2003
US 5177151 A	05-01-1993	US 4791189 A US 4983689 A US 5061772 A US 5120790 A US 5506320 A US 5225491 A EP 0291761 A2 JP 1045425 A CA 2070538 A1 EP 0539655 A2 JP 5156172 A	13-12-1988 08-01-1991 29-10-1991 09-06-1992 09-04-1996 06-07-1993 23-11-1988 17-02-1989 29-04-1993 05-05-1993 22-06-1993
US 4029720 A	14-06-1977	DE 2239401 A1 FR 2195641 A1 GB 1431683 A JP 49045987 A	21-02-1974 08-03-1974 14-04-1976 02-05-1974
WO 0151534 A	19-07-2001	AU 3727501 A BR 0107548 A CA 2394660 A1 CN 1395587 T WO 0151534 A1 EP 1254185 A1 JP 2003519703 T US 2003166755 A1	24-07-2001 08-10-2002 19-07-2001 05-02-2003 19-07-2001 06-11-2002 24-06-2003 04-09-2003

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patenzeicher

PCT/EP 03/09005

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4927961	A	22-05-1990	DE 3633421 C1 23-07-1987 DE 3774654 D1 02-01-1992 EP 0262529 A2 06-04-1988 US 5001189 A 19-03-1991
US 3932369	A	13-01-1976	KEINE
US 5707445	A	13-01-1998	JP 2774445 B2 09-07-1998 JP 7223852 A 22-08-1995 CN 1137263 A ,B 04-12-1996 DE 69417576 D1 06-05-1999 DE 69417576 T2 26-08-1999 EP 0734359 A1 02-10-1996 ES 2129190 T3 01-06-1999 WO 9516643 A1 22-06-1995
EP 1142847	A	10-10-2001	EP 1142847 A2 10-10-2001 AU 701940 B2 11-02-1999 AU 6051696 A 23-01-1997 CA 2180989 A1 14-01-1997 CN 1154953 A ,B 23-07-1997 DE 69620832 D1 29-05-2002 DE 69620832 T2 07-11-2002 EP 0753488 A2 15-01-1997 ES 2173999 T3 01-11-2002 JP 3179022 B2 25-06-2001 JP 9086990 A 31-03-1997 KR 247526 B1 15-03-2000 SG 50742 A1 20-07-1998 US 6187841 B1 13-02-2001 US 6376581 B1 23-04-2002